

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1987-104180 [15] WPINDEX  
DNC C1987-043211  
TI Polypropylene resin compsn. - contg. (di alkyl) (di) benzylidene sorbitol  
stabiliser to improve transparency of final prod..  
DC A17 A60 A92 A96 E14  
PA (TOKU) TOKUYAMA SODA KK  
CYC 1  
PI JP 62050355 A 19870305 (198715) \* 5 <--  
ADT JP 62050355 A JP 1985-189473 19850830  
PRAI JP 1985-189473 19850830  
IC C08K009-04; C08L023-10  
AB JP 62050355 A UPAB: 19930922  
(1) Polypropylene (PP) series resin compsn., contains 0.01-5 wt. pts. of  
modified 1,3, 2,4-dialkylbenzylidene sorbitol (DABS) or 1,3,  
2,4-dibenzylidene sorbitol (DBS) to 100 wt. pts. of PP, and the surface of  
these sorbitol derivs. are modified by at least one metal salt selected  
from fatty acid-, alkyl lactic acid- or lactic acid salts. Pref. sorbitol  
derivs. are heat treated above melting temp. of stabiliser but below melt.  
temp. of sorbitol derivs..  
USE/ADVANTAGE - (DBS) or (DABS) covered with special stabiliser can  
produce transparent and odourless PP products, that are used for foodstuff  
packages or medical instruments.  
0/0  
FS CPI  
FA AB; DCN  
MC CPI: A04-G01B; A04-G03B; A08-A01A1; A08-M; E06-A03; E10-C04D; E10-C04L

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-50355

⑮ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月5日

C 08 L 23/10  
C 08 K 9/04

CAM

6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリプロピレン系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭60-189473

⑰ 出 願 昭60(1985)8月30日

⑱ 発 明 者 久 野 茂 男 下松市末武下174-1  
 ⑱ 発 明 者 玉 野 洋 二 新南陽市平野2-11-5  
 ⑱ 発 明 者 江 野 口 政 次 徳山市千代田町1-18  
 ⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリプロピレン系樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. ポリプロピレン100重量部に対して、脂肪族金属塩、アルキル乳酸金属塩及び乳酸金属塩の内から選ばれる少なくとも一種の安定剤により表面処理された1・3, 2・4-ジ(アルキルベンジリデン)ソルビトールまたは1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトール0.01~5重量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

2. 安定剤の融点以上で且つ1・3, 2・4-ジ(アルキルベンジリデン)ソルビトールまたは1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトールの融点以下の温度で加熱することにより表面処理された1・3, 2・4-ジ(アルキルベンジリデン)ソルビトールまたは1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトールを用いる特許請求の範囲第1項記載のポリプロピレン系樹脂組成

物。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は改良された透明性のポリプロピレン系樹脂組成物に関し、特定の透明化剤の混練時(加熱成形時)における分解が防止された、特に食品容器包装材および医療用器具などに有用なポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

(従来技術およびその問題点)

ポリプロピレン系樹脂の透明性を向上させる方法として特開昭51-22740号には、ポリプロピレン又はその共重合体に1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトール(以下、単にDBSと略記する)を、特開昭53-117044号、特開昭56-30449号、特開昭58-225143号等には、ポリプロピレン又はその共重合体に1・3, 2・4-ジ(アルキルベンジリデン)ソルビトール(以下、単にDBSと略記する)を配合し、加熱成形することが提案されている。一方、ポリプロピレン系樹脂には、一般に安定剤

## 特開昭62-50355 (2)

あるいは増剤としてステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸の金属塩（脂肪酸金属塩）、乳酸金属塩等が添加される。

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂に上記した透明化剤のDHS又はDABSと安定剤を混合して加熱成形した場合には、加熱成形時に臭気が発生すること、或いは得られた成形体より有機物質が溶出するため、特に食品容器包装材や医療用器具などの使用分野において安全衛生上の問題を生じるばかりでなく、さらに該成形体の透明性の長期持続性を損なう欠点もある。

（問題を解決するための手段）

本発明者等は、DHS又はDABSを用いたポリプロピレン系樹脂組成物の上述したような問題を解決するため、先ず加熱成形時の臭気発生および得られる成形体からの有機物質が溶出する現象の原因について鋭意検討した。その結果、混練成形時にDHS又はDABSがポリプロピレン樹脂中に一般に触媒残査として含有されている塩素により分解、生成するベンズアルデヒド又はアル

キルベンズアルデヒドが上記した現象の原因であることを解明した。そこで、DHS又はDABSの分解に伴うベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒドの生成を防止することについて鋭意検討した結果、予め塩素捕捉性を有する安定剤により表面が被覆されたDHS又はDABSをポリプロピレン系樹脂に混合することにより、所期の問題が解決し得ることを見出し、本発明を提案するに至った。即ち、本発明は脂肪酸金属塩、アルキル乳酸金属塩及び乳酸金属塩の中から選ばれる少なくとも一種の安定剤により表面処理された1・3, 2・4-ジ（アルキルベンジリデン）ソルビトールまたは、1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトールをポリプロピレン100重量部に対して0.01〜5重量部含むことを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物である。

本発明に用いるポリプロピレン系樹脂は、特に三塩化チタン、ジエチルアルミニウムモノクロライドなど塩素含有化合物を触媒成分としたプロピレンの単独重合体（ホモポリマー）、或いは、プ

ロピレン含量が70重量%以上であるポリプロピレンとエチレン、ブテン、ペンテン、酢酸ビニル、塩化ビニル等の一種又は複数のものよりなる共重合体、及びこれらのポリマーのブレンド物である。

本発明は上記したポリプロピレン系樹脂に予め特定な安定剤により表面処理されたDHS又はDABSを配合することが重要である。即ち、予め特定な安定剤により表面処理されたDHS又はDABSは、DHS又はDABS表面に安定剤が被覆された状態となるため、ポリプロピレン系樹脂中の塩素はDHS又はDABS表面の安定剤に捕捉されやすく、直接に該塩素とDHS又はDABSが反応し難くなる。したがって、混練時にDHS又はDABSが分解してベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒドを生成することが抑制されるため、当然混練時における臭気発生や得られる成形体からベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒドを主とする有機物質の溶出を防止することが出来る。なお、これらのポリプロピレン系樹脂組成物は本来の成形性、流動性および

熱安定性等が損なうものではない。

本発明に用いられるDHS又はDABSは、ソルビトールとベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒドとの縮合物であれば特に制限されない。DABSとしては1・3, 2・4-ジ（メチルベンジリデン）ソルビトール、1・3, 2・4-ジ（エチルベンジリデン）ソルビトール、1・3, 2・4-ジ（プロピルベンジリデン）ソルビトールが好ましく用いられる。

かかるDHS又はDABSの表面処理に用いる安定剤は、塩素捕捉性を有し、ポリプロピレン系樹脂の流動性、離型性及び分散性等の改善に優れた効果を発揮するもので、本発明においては脂肪酸金属、アルキル乳酸金属塩及び乳酸金属塩の中から選ばれる少なくとも一種が好適である。特にアルキル乳酸金属塩または／及び乳酸金属塩で表面処理したDABSを配合したものは、DABSの分解抑制効果と共にDABSの水、熱水、蒸気中への溶出が防止出来るため好ましく用いられる。

本発明に用いる脂肪酸金属塩の安定剤としては、

## 特開昭62-50355 (3)

例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等公知のものであるが、中でもステアリン酸カルシウムが好ましく用いられる。アルキル乳酸金属塩安定剤としては、重合度2の乳酸（2-ラクチル乳酸）とステアリン酸のエステル化反応物（ステアリル乳酸）のカルシウム塩を主成分とし、これと少量の関連酸類の塩との混合物であるステアリル乳酸カルシウムが一般的であるが、その他公知のものが特に制限なく用いられる。また、乳酸金属塩安定剤としては、乳酸カルシウムが一般的であるが、その他例えば、乳酸バリウム、乳酸亜鉛、乳酸マグネシウム等公知のものが特に制限なく用いられる。

本明細書において「表面処理」とは、DHS又はDABS表面の一部又は全面に前記した安定剤が腐状に被覆された状態の総称である。このような状態とするための方法は特に制限されないが、以下に示す方法が好ましく用いられる。即ち、安定剤とDHS又はDABSとを常法により混合し

た後、安定剤の融点以上で且つDHS又はDABSの融点以下の温度で加熱し、DHS又はDABS表面に溶解した安定剤を被覆した後、冷却、粉砕する。この際の安定剤とDHS又はDABSの混合割合は、DHS又はDABS1重量部に対して安定剤1重量部が一般的でDHS又はDABS1重量部に対して、安定剤1以上の割合が好ましい。また、他の方法として、熔融混練、粉砕混練等があり、特に、ボールミル及びジェットミルによる加熱方式が用いられる。

ポリプロピレン系樹脂と特定の安定剤で表面処理されたDHS又はDABSの配合割合は、用途により若干異なるが、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対して、安定剤で表面処理されたDHS又はDABS0.01～5重量部、好ましくは0.1～1重量部で、安定剤で表面処理されたDHS又はDABSが0.01重量部より少ない場合は、透明性及び成形性、熱安定性が劣り、本発明の効果が発揮されない。一方、安定剤で表面処理されたDHS又はDABSが5重量部より多い

場合は、本発明の効果が頓打ちになるばかりか、該組成物によって得られる成形品の物性が低下するため好ましくない。

また、本発明樹脂組成物は、必要に応じて酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、分散剤、顔料、蛍光剤、殺菌剤、光安定剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、及び光劣化促進剤の添加剤を本発明の効果を著しく減少させない範囲で配合すること或いはDHS又はDABSの表面処理剤として用いることも出来る。

本発明の樹脂組成物は常法により混練、成形することにより所望の成形品を得ることができる。

## （効果）

以上の如く、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物によれば、特定の安定剤により予め表面処理（被覆）されたDHS又はDABSを透明化剤及び安定剤として用いるため、特に混練時における樹脂中の塩素とDHS又はDABSとの直接反応によるDHS又はDABSの分解を抑制することが出来る。

## （実施例）

以下、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

1) 曇り度：ASTM D1003-61に準拠（射出成形板3mmを測定）。

2) 溶出試験：日本薬局法輪液用プラスチック容器試験法に準拠（121℃-1hr処理）。

3) 溶出量分析：UV吸光度分析法。

試料（20～50mg/粒のペレット）40gをガラス容器に入れ、蒸留水200mlを加え、蒸気釜にて121℃で1hr処理した。その溶出液をUV分析し260nm付近の吸光度を求め、あらかじめ作成している検量線よりDHS又はDABSの分解物であるベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒドの溶出量（ppm）を求めた。

4) 成形性試験：80%射出成形機の一時的成形条件（250℃）で連続100シ

ヨット以上、テストピース(3mm  
t)を成形し、主として金型から  
の成型性を比較評価。

5) 熱安定性試験: JIS K7212に準拠。

0.5mmシートを150℃オープンでの1  
/3面積劣化時間。

実施例1~17

第1表に示す種類のDBS又はDABSと安定  
剤を1:1の割合で混合し、N<sub>2</sub>ガス中にてDB  
S又はDABSの融点以下且つ、安定剤の融点以  
上の温度で加熱する。冷却後安定剤で表面被覆さ  
れたDBS又はDABSをミキサーで粉砕する。

次にこの安定剤で表面処理されたDBS又はD  
ABSをポリプロピレン系樹脂100重量部に対  
して0.4重量部配合し、ヘンシェルミキサーで  
十分混合した。

得られた混合物を65mm/mベント付押出機を  
用いて、樹脂温度60℃でペレット化しテストピ  
ースを射出成形した。

このようなペレットを用いて前述の溶出試験を

#### 特開昭62-50355 (4)

実施し、溶出量分析を行った。又、これらペレ  
ットを0.5mmシートに溶融プレス成形し、熱安  
定性試験を行った。

結果を一括して第1表に示した。

これらの結果はいずれも次に示す比較例に比べ  
DBS又はDABSの分解物であるベンズアルデ  
ヒド又はアルキルベンズアルデヒドの溶出量が著  
しく少なく且つ良好な成形性及び熱安定性であっ  
た。

比較例1~8

ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、第  
1表に示すDBS又はDABS0.2重量部と安  
定剤0.2重量部を単に混合ブレンドした場合、  
並びに配合しなかった他は、実施例1と全く同様  
に行った。その結果を一括して第1表に示した。  
DBS又はDABSと安定剤の混合ブレンド試料  
はDBS又はDABSの分解物のベンズアルデ  
ヒド又はアルキルベンズアルデヒドの溶出量が多く、  
実施例に比較し劣るものであった。

備考: ポリプロピレンにはいずれも酸化防止剤と

してトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニ  
ル)ホスファイト0.07重量部及びトリス  
(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ  
フェニル)イソシアヌレート0.03重量部  
を配合した。

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-50355(5)

第 1 表

電 線 No.	ポ リ マ ー	通 明 化 剤	安 定 剤	成形性 (成型性)	粘安定性	異り度	吐出量 (gpm)
1	ホモポリマー	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	ステアリン酸カルシウム	良	67	48.2	0.09
2	C <sub>2</sub> 約3% ランゲムコポリマー	"	"	"	70	33.2	0.12
3	"	"	ステアリン酸マグネシウム	"	70	32.9	0.10
4	"	"	乳酸カルシウム	"	80	34.2	0.13
5	"	"	ステアリン酸カルシウム	"	82	31.8	0.08
6	"	"	ラウリル乳酸カルシウム	"	70	32.6	0.10
7	1,0PF 20%+ホモポリマー	"	ベヘニン酸カルシウム	"	—	31.5	0.12
8	ホモポリマー	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	ステアリン酸アルミニウム	"	60	45.2	0.14
9	C <sub>2</sub> 約3% ランゲムコポリマー	"	ステアリン酸亜鉛	"	65	33.7	0.16
10	"	"	ステアリン酸カルシウム	"	72	32.9	0.12
11	1,0PF 20%+ホモポリマー	"	ステアリン酸カルシウム	"	—	30.4	0.14
12	ホモポリマー	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	乳酸バリウム	"	63	47.1	0.13
13	C <sub>2</sub> 約3% ランゲムコポリマー	"	ステアリン酸カルシウム	"	72	32.1	0.09
14	ホモポリマー	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	"	"	68	50.4	0.10
15	C <sub>2</sub> 約3% ランゲムコポリマー	"	乳酸カルシウム	"	75	34.1	0.10
16	"	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	ステアリン酸カルシウム ・ 乳酸カルシウム	"	78	32.9	0.08
17	"	"	・ステアリン酸カルシウム	"	80	31.2	0.12
1	ホモポリマー	"	ステアリン酸カルシウム	"	60	47.8	3.5
2	C <sub>2</sub> 約3% ランゲムコポリマー	"	乳酸カルシウム	"	75	34.5	4.0
3	"	"	ステアリン酸カルシウム	"	72	32.3	3.2
4	1,0PF 20%+ホモポリマー	"	ベヘニン酸カルシウム	"	—	30.8	4.1
5	C <sub>2</sub> 約3% ランゲムコポリマー	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	ステアリン酸亜鉛	"	68	31.2	4.3
6	"	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	ステアリン酸カルシウム	"	75	33.7	3.8
7	"	1,3,2,4-2(1,3,4,5,6,7,8)PDEI-A	乳酸カルシウム	"	80	36.1	3.5
8	"	"	ステアリン酸カルシウム	"	85	65.1	0

特許出願人 豊 隆 株式会社

BEST AVAILABLE COPY